

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65468

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 08 L 59/00 | L M P | 8215-4 J | | |
| C 08 G 63/60 | N P S | 7107-4 J | | |
| 81/00 | N U T | 8416-4 J | | |
| C 08 L 67/02 | L P K | 8933-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁)

| | |
|----------------------------|--|
| (21)出願番号 特願平4-217744 | (71)出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22)出願日 平成4年(1992)8月17日 | (72)発明者 八尋 修二 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内 |
| | (72)発明者 畠 忠重 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内 |
| | |

(54)【発明の名称】 生分解性ポリアセタール樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 優れた生分解性と機械物性を兼ね備えたポリアセタール樹脂組成物を提供するものである。

【構成】 (1) ポリアセタール(A)と脂肪族ポリエステル(B)とから構成されるA-B型又はA-B-A型のブロック共重合体100重量部と(2)ポリアセタール5~100重量部よりなる生分解性ポリアセタール樹脂組成物。

【効果】 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、優れた生分解性と、エンジニアリングプラスチックスとしての特性を兼ね備えフィルム、シート、電気部品、電子部品、自動車部品などに好適に用いられ、又その成形品の廃棄物は生分解処理が可能である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ポリアセタール (A) と脂肪族ポリエステル (B) とから構成される A-B 型又は A-B-A 型のブロック共重合体 100 重量部と、(2) ポリアセタール 5~100 重量部よりなる生分解性ポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は生分解性に優れたポリアセタール樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、微生物等の酵素により生分解、生崩壊するポリアセタール樹脂組成物であり、廃棄後に微生物等により自然分解とともに使用中はエンジニアリングプラスチックスとしての優れた特性を有するポリアセタール樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年ポリアセタール樹脂は機械的特性、クリープ特性、疲労特性及び電気特性などに優れていることから、エンジニアリングプラスチックスとして多くの分野に広く用いられ、その需要は増大する傾向にある。ところで一般的にプラスチックスは、生分解性に欠き、自然界で分解されにくく、その為に使用後の廃棄物処理の問題が発生しており、ポリアセタール樹脂もその例外ではない。

【0003】 ポリアセタール樹脂に生分解性を付与する試みとして、ポリアセタールに生分解機能を有するデンプン等の天然高分子や脂肪族ポリエステルを添加する方法が知られている。しかしながら、該方法においてはポリアセタールとデンプン等の天然高分子、あるいは脂肪族ポリエステルとの相溶性が著しく不良である為に、ポリアセタール樹脂本来の機械物性、あるいは成形性を大きく損なうものであった。

【0004】 一方、特開平3-24761号公報、特開平4-114022号公報においてはポリアセタールと脂肪族ポリエステルとのブロック共重合体によりポリアセタール樹脂に生分解性を付与する試みがある。しかし、該公報において得られるポリアセタールブロック共重合体も生分解性は有しているものの、ポリアセタール樹脂本来の機械物性を大巾に損なうものであり特に機械的強度、剛性の要求される用途においては使用出来ないものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はポリアセタール樹脂本来の機械物性を損なうことなく優れた生分解性を有するポリアセタール樹脂組成物を提供することを課題としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記した課題を解決する為に、銳意検討した結果、ポリアセタールと脂肪族ポリエステルとから構成されるブロック共重

10

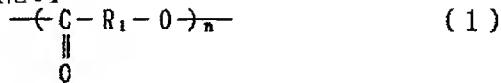
合体とポリアセタールとからなる、ポリアセタール樹脂組成物が、ポリアセタール樹脂本来の機械物性を損なうことなく優れた生分解性を有することを見い出し本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、(1) ポリアセタール (A) と脂肪族ポリエステル (B) とから構成される A-B 型又は A-B-A 型のブロック共重合体 100 重量部と、(2) ポリアセタール 5~100 重量部よりなる生分解性ポリアセタール樹脂組成物である。

【0008】 以下、本発明を説明する。本発明で用いられるブロック共重合体はポリアセタール (A) と一般式 (1) 又は (2)

【0009】

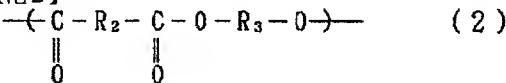
【化1】



20

【0010】

【化2】

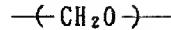


30

【0011】 (一般式 (1), (2) において R_1 , R_2 , R_3 はアルキレン基、置換アルキレン基、であって、 R_1 , R_2 , R_3 は同一又は異なっても良い。) で表わされる構造を有する脂肪族ポリエステル (B) とから構成される A-B 型又は A-B-A 型のブロック共重合体である。本発明のブロック共重合体のポリアセタール (A) にはホモポリマーとコポリマーの 2 種類がある。ホモポリマーは下記の一般式で示されるオキシメチレン単位のくり返しによる重合体であり、

【0012】

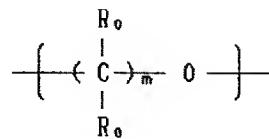
【化3】



【0013】 コポリマーはオキシメチレン単位のくり返しによる連鎖中にオキシアルキレン単位がランダムに挿入された構造を有する重合体である。コポリマーにおけるオキシアルキレン単位は一般式

【0014】

【化4】



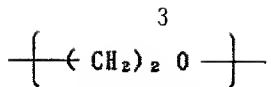
40

【0015】 (R_6 は水素、アルキル基、アリール基より選ばれ、各々同一であっても異なってもよい。 $m = 2 \sim 6$) で表される。例えば、オキシエチレン単位、

【0016】

【化5】

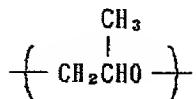
50



【0017】オキシプロピレン単位、

【0018】

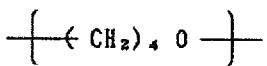
【化6】



【0019】オキシテトラメチレン単位、

【0020】

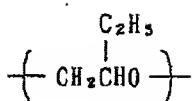
【化7】



【0021】オキシブチレン単位、

【0022】

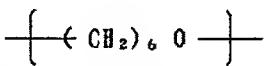
【化8】



【0023】オキシヘキサメチレン単位、

【0024】

【化9】



【0025】があり、これらのオキシアルキレン単位の中でも、ポリアセタールブロック共重合体の物性を向上させる観点より、オキシエチレン単位が特に好ましい。また、本発明のブロック共重合体を構成している一方のセグメントである脂肪族ポリエステル（B）としては前記一般式（1）又は（2）で表わされるグループがある。

【0026】一般式（1）で表わされる構造を有する脂肪族ポリエステルとしては、例えはポリβ-ヒドロキシ酪酸、ポリβ-メチルβ-プロピオラクトン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリε-カプロラクトン、ポリγ-ブチロラクトン等が挙げられる。又、一般式（2）で表わされる構造を有するポリエステルとしては、ポリテトラメチレンアジピン酸エステル、ポリエチレンアジピン酸エステル、ポリエチレンセバシン酸エステル、ポリテトラメチレンコハク酸エステル等が挙げられる。

【0027】これら脂肪族ポリエステルの中でも、製造上の容易さより、ポリε-カプロラクトン、ポリエチレンアジペートが好適に用いられる。本発明のブロック共重合体は上記の一般式（1）又は（2）で表わされる構造を有し、かつ片末端に水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の官能基を有する重合体の存在下で（この場合該官能基を有する重合体はポリアセタールの分子量調節剤として機能する）、ホルムアルデヒド又はトリオキサン

を単独あるいは環状エーテルと共に重合させる事により、A-B型のブロック共重合体が得られる。

【0028】また、両末端に上記の官能基を有する場合には、A-B-A型のブロック共重合体が得られる。本発明のブロック共重合体において、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンと共に重合可能な環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド、1,4-ブタンジオールホルマール、エチレングリコールホルマール、ジェチ

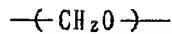
10 レングリコールホルマール等の環状ホルマール等が挙げられる。

【0029】また、本発明のブロック共重合体の数平均分子量は、ポリアセタール樹脂組成物の物性および成形加工性により制約され、通常1万～50万の範囲が好ましい。本発明で用いられるブロック共重合体は重合直後に、ポリアセタール（A）の末端に水酸基を有している場合には不安定である。ポリアセタール（A）がホモポリマーの場合は、末端の水酸基をエステル化、エーテル化、ウレタン化等の公知の方法を用いて、安定な基に変換後、実用に供される。またポリアセタールコポリマーの場合は、ホモポリマーと同様に処理するか、あるいは末端の不安定部分を加水分解によって除去した後、実用に供される。

【0030】本発明の生分解性ポリアセタール樹脂組成物において用いられるポリアセタールには、ポリアセタールホモポリマー及びポリアセタールコポリマーの2種類がある。ポリアセタールホモポリマーとは、ホルムアルデヒド、又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーであるトリオキサン、テトラオキサンなどを単独に重合して得られるオキシメチレン単独

【0031】

【化10】



【0032】のくり返しよりなる重合体である。また、ポリアセタールコポリマーとはホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーであるトリオキサン、テトラオキサン等と共に重合可能なコモノマーとを共重合して得られたものである。これらのポリアセタールは末端の分解に対して安定化したものであり、通常これらに安定剤及び酸化防止剤が添加される。

【0033】ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーであるトリオキサン、テトラオキサン等と共に重合可能なコモノマーとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド、1,4-ブタンジオールホルマール、エチレングリコールホルマール、ジェチレングリコールホルマール等の環状ホルマールが挙げられ、これらの中でもポリアセタールの物性を向上させる観点よりオキシエチレン単位が特に好ましい。

【0034】本発明の組成物の組成比率はブロック共重

合体100重量部に対しポリアセタール5~100重量部であり、さらに好ましくは50~100重量部の範囲である。該ポリアセタールが100重量部を越える場合には生分解性が不良となり、5重量部末端の場合には機械物性が低下し、本発明の組成物として使用出来ない。

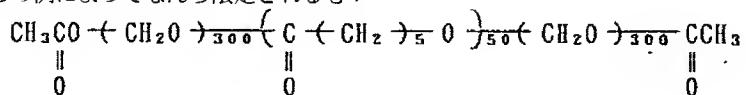
【0035】本発明の組成物において、ブロック共重合体の一方のセグメントであるポリアセタール(A)はブロック共重合体に添加されるポリアセタールの相溶化剤として機能しており、本組成物は均一なモルホロジーを有するポリマーAロイとなる。また、本発明の組成物においてはブロック共重合体の一種又は2種以上の混合物にポリアセタールを添加してもよい。

【0036】本発明で用いられるブロック共重合体およびポリアセタールはいずれも、熱可塑性を有しており、各々重合体の融点(軟化点)以上の温度では溶融する性質を有する。従って本発明の組成物も各々重合体の融点(軟化点)のうち、最も高い融点(軟化点)以上の温度では溶融する。本発明の組成物は、その目的、用途に応じて熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、潤滑剤、耐候剤、帶電防止剤、着色剤、補強剤、界面活性剤、無機充てん剤等の補強目的成分を添加することが出来る。

【0037】本発明の組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、通常の押出機を用いてペレット同志を混練する方法やペレット前の重合パウダー状で混練する方法のいずれの方法であってもかまわない。また、本発明の組成物を用いて成形品を製造する方法としては、例えば射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法等の慣用手段を採用する事が出来る。成形は通常160~300℃の温度範囲で行なわれる事が多い。

【0038】

【実施例】次に実施例によって本発明を更に詳細に説明するが本発明はこれらの例によってなんら限定されるも*



(ここで300と50は重合度を示す)

【0045】得られたブロック共重合体に下記の組成を※ ※混合した後、30mmφ二軸押出機にて溶融せしめた。

| | |
|--|--------|
| (A) ブロック共重合体 | 100重量部 |
| (B) ポリアセタールコポリマー(数平均分子量50000) | 85重量部 |
| 熱安定剤 ナイロン66 | 0.5重量部 |
| 酸化防止剤2,2-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)(以下AOと略す) | 0.4重量部 |

得られたポリアセタール樹脂組成物の生分解性と機械的物性を測定したところ、ポリアセタール樹脂組成物の重量半減期は、リバーゼによる試験で5日であり、曲げ弹性率は23,000kg/cm²であり、このポリアセタール樹脂組成物は生分解性および機械的物性においても優れた組成物であった。

*のではない。なお、実施例、比較例における測定は以下の方法を用いた。

【0039】

【生分解性】30℃の恒温下、純水100mlに生分解性酵素であるリゾpus、デレマー(Rhizopus delemar)由来のリバーゼ50mgを加え、厚さ0.001mmのフィルムにしたポリアセタール樹脂組成物100mgを浸漬し、フィルムの重量半減期を求めた。この値が小さいほど生分解性に優れている事を示す。

【0040】

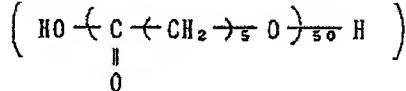
【機械的物性】ポリアセタール樹脂組成物を3オンス射出成形機にて試験片を成形し、ASTM D790法で曲げ弹性率を測定した。この値が大きいほど機械的物性に優れていることを示す。

【0041】

【実施例1】分子量調節剤として下記の式で示されるポリε-カプロラクトン

【0042】

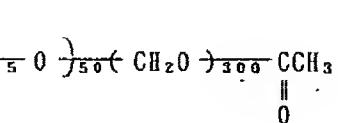
【化11】



【0043】を含むトルエン中に、ジブチルスズジメトキシドを重合触媒として加え、次いで無水ホルムアルdehyドを添加し、所定時間後、トルエンと重合体とを分離し、重合体を無水酢酸で安定化せしめた。この重合体は次の式で示す構造を有している。

【0044】

【化12】



【0046】

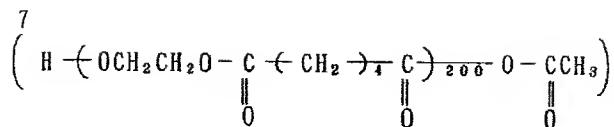
【実施例2】分子量調節剤として、下記の式で示されるポリエチレンアジピン酸エステル

【0047】

【化13】

(5)

特開平6-65468

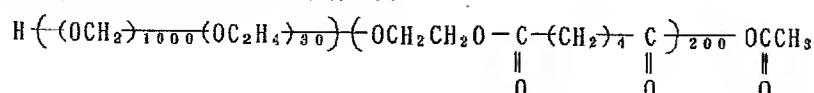


【0048】を用い、トリオキサンとエチレンオキシドとを三弗化ホウ素を触媒として共重合せしめ、次いで重合体を押出機中でトルエチルアミン-水を用いて溶融加水分解することにより安定化せしめた。この重合体は次*

*の式で示す構造を有している。

[0049]

【化 1 4】



六二



は1000個のオキシメチレン単位中に30個のオキシエチレン単位がランダムに挿入されていることを示すものであり、オキシエチレン単位の重合体中の分布を規定するものではない。)

【0050】得られたブロック共重合体に下記の組成を※、※混合した後、4.5 mm φ二軸押出機にて溶融せしめた。

| | |
|-------------------|--------|
| (A) ブロック共重合体 | 100重量部 |
| (B) ポリアセタールホモポリマー | 30重量部 |
| 熱安定剤 ナイロン66 | 0.5重量部 |
| 酸化防止剤 (AO) | 0.4重量部 |

得られたポリアセタール樹脂組成物の生分解性と機械的物性を測定したところ、ポリアセタール樹脂組成物の重量半減期はリバーゼによる試験で4日であり、曲げる弾性率は20,000 kg/cm²であり、このポリアセタール樹脂組成は生分解性および機械的物性においても優れるものであった。

[0051]

【実施例3～11】表1に示したブロック共重合体100重量部に対して、表1に示した添加量(重量部)でポリアセタールを加え、次いで熱安定剤(ナイロン66を0.5重量部)、酸化防止剤(△Oを0.4重量部)を加えて30mmΦ押し出し機で溶融混合せしめ、ポリアセタール樹脂組成物を製造した。ポリアセタール樹脂組成物の生分解性と機械物性の結果を表1に示す。いずれの実施例においても良好な生分解性と機械的物性を有していた。

[0052]

【比較例 1～6】比較例 1においては、ホルムアルデヒドを単独重合させることにより得られたポリアセタール樹脂であり、このものは全く生分解性を有していない。比較例 2においては、ポリアセタールブロック共重合体単独であるために、機械的物性が不自である。

【0053】比較例3においては、ポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量が100万以上である為に成形困難であった。比較例4においては、ポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量が1万未満である為、機械的物性が不良であった。比較例5においては、ポリアセタールの添加量が過大である為に生分解性が不良であり、一方比較例6においてはポリアセタールの添加量が過少である為機械的物性が不適であった。

[0.054]

【表1】

| 例 | ブロック 共重合体 の構造式 *1) | ポリアセタール (重量部) | 生分解性 | | 機械的強度 曲げ弾性率 (kg/cm ²) |
|-------|-----------------------------|------------------|-------------------|-------|---|
| | | | フィルムの重量 半減期(日) | | |
| 実施例 3 | A | ホモポリマー (7) | 5 | 23000 | |
| | 4 B | " (95) | 3 | 29000 | |
| | 5 C | " (50) | 3 | 24000 | |
| | 6 D | " (30) | 2 | 21000 | |
| | 7 E | " (20) | 4 | 21000 | |
| | 8 F | コポリマー *2) (50) | 5 | 26000 | |
| | 9 G | ホモポリマー (60) | 4 | 27000 | |
| | 10 H | " (20) | 5 | 23000 | |
| | 比較例 1 I | — | 200 日後も変化 なし | 30000 | |
| | 2 J | — | 2 | 8000 | |
| 比較例 2 | 3 K | コポリマー *2) (30) | 成形加工困難 | — | |
| | 4 L | ホモポリマー (10) | 3 | 9000 | |
| | 5 J | ホモポリマー (150) | 80 | 25000 | |
| | 6 J | ホモポリマー (3) | 3 | 12000 | |

* 1) 構造式を表 2 及び表 3 に示す。

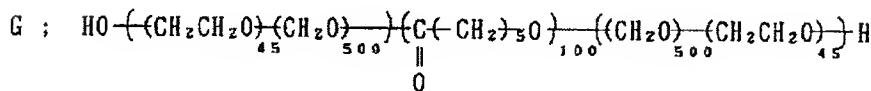
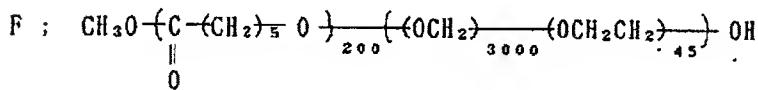
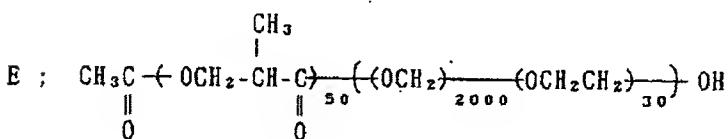
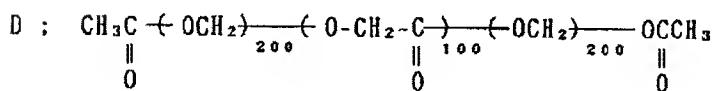
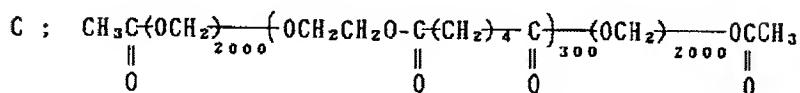
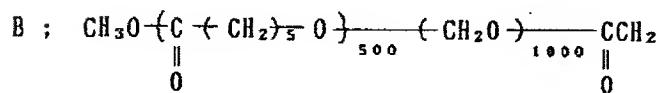
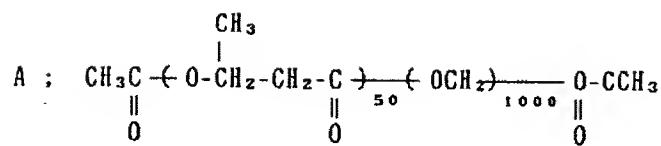
* 2) オキシメチレン連鎖中にオキシエチレン単位がランダムに挿入され、
オキシメチレン単位 1 mol に対し、オキシエチレン単位が 0.015 mol
の組成を有するコポリマー。

(7)

特開平6-65468

11

12



注) E, F, Gにおいて、 $\left(\left(\text{OCH}_2 \right)_n \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_1 \right)$ は n 個中のオキシメチレン単位中に 1 個のオキシエチレン単位がランダムに挿入されることを示す。

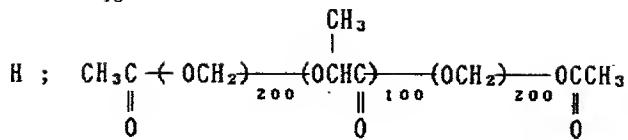
【0056】

【表3】

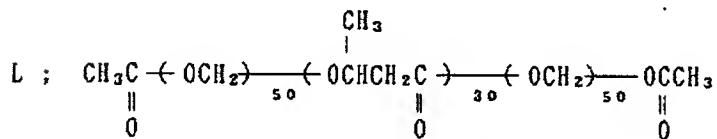
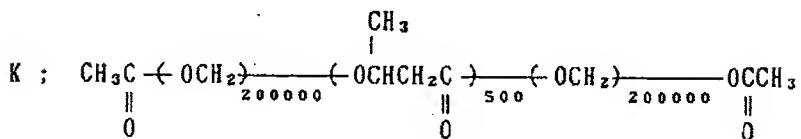
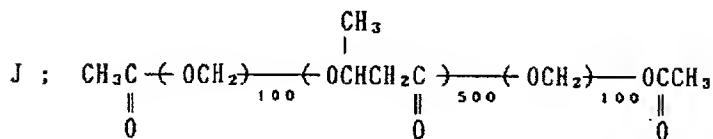
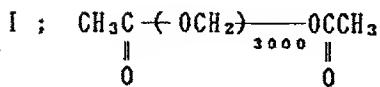
(8)

特開平6-65468

13



14



【0057】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物はエンジニアリングプラスチックスとしての優れた特性と生

分解性を有しており、フィルム、シート、電気部品、電子部品、自動車部品などに好適に用いられ、又その成形品の廃棄物は生分解処理が可能である。